

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-128322

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C08F 8/30

C08F 10/06

C08F210/16

(21)Application number : 04-149399 (71)Applicant : TONEN CORP

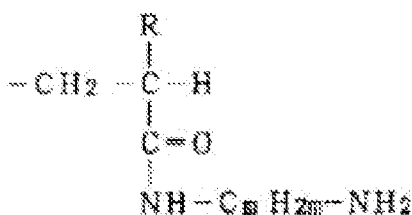
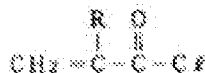
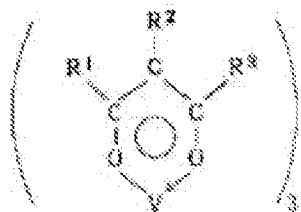
(22)Date of filing : 09.06.1992 (72)Inventor : MURAKAMI NAOMI

USUI MIYUKI

FURUHASHI HIROYUKI

UEKI SATOSHI

(54) TERMINAL-MODIFIED POLYOLEFIN



(57)Abstract:

- I PURPOSE: To modify PP or an ethylene/propylene random copolymer only
- II at terminals thereof with prim. amino groups by incorporating specific substituents at the terminals.
- III

CONSTITUTION: Propylene or a mixture of propylene and ethylene is (co) polymerized

in the presence of a catalyst comprising a vanadium compound represented by formula I wherein R1 to R3 each is H or a 1-8C hydrocarbon group, provided that at least one, but not all; of R1 to R3 is H and an organoaluminum compound to obtain a living PP or a living ethylene/propylene random copolymer each having a number-average mol.wt. of 500-500,000 and a mol.wt. distribution of 1.05-1.40. This polymer is reacted with (meth)acryloyl chloride represented by formula II wherein R is H or methyl at -100 to 150°C for 5min to 50hr to modify the polymer only at terminals thereof with substituents represented by formula III wherein m is 2-6.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128322

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/30	M H B	7308-4 J		
10/06	M J G	9053-4 J		
210/16	M J Q	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-149399	(71)出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 6 月 9 日	(72)発明者	村上 直美 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	碓氷 幸 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72)発明者	古橋 裕之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 久保田 耕平 (外 3 名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 末端変性ポリオレフィン

(57)【要約】

【■的】 本発明は、ポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体の末端のみが、(メタ)アクリル酸アミドユニットで変性され、かつ単分散に近いポリオレフィンを提供することを■的とする。

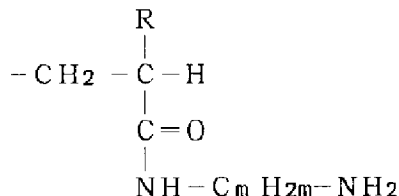
【構成】 リビング重合により得られるポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体の末端が、(メタ)アクリル酸アミドユニットで変性されてなるポリオレフィン。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体の末端が下記一般式Iで表される置換基で変性されてなる末端変性ポリオレフィン。一般式I

【化1】



〔但し、Rは水素原子若しくはメチル基及びmは2～6の整数を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリマー末端が1級アミノ基で変性されたポリオレフィンに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のチーグラー・ナッタ型触媒によるプロピレン等の α -オレフィンの重合では、連鎖移動反応や停止反応が起きるので、得られるポリマーの末端のみを、置換基等で効率良く変性するのは困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 通常のチーグラー・ナッタ触媒による α -オレフィンの重合では連鎖移動反応や停止反応が起る。このためポリマー末端の変性を試みても極く一部しか変性されない。そこで、本発明は連鎖移動や停止反応を伴わないリビング重合触媒を用いて、ポリマー末端に1級アミノ基を導入することによりポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体の末端のみが、1級アミノ基で変性されたポリオレフィンを提供することを目的とする。

【0004】

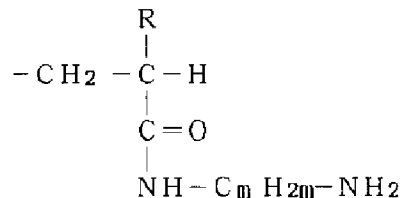
【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意研究を行った結果、連鎖移動反応や停止反応を伴わない特定の重合触媒を用いて得られるリビングポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体にメタクリル酸（アクリル酸）クロライドを反応させ、次いでアルキレンジアミンと反応させることにより、本発明の目的が達成し得ることを見出して本発明を完成した。

【0005】 発明の要旨

すなわち、本発明はポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体末端が下記一般式Iで表される置換基で変性されてなる末端変性ポリオレフィン、一般式I

【化2】

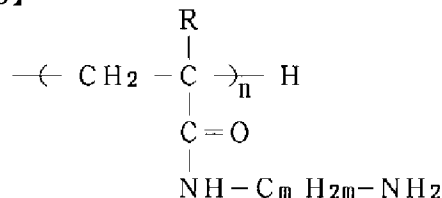
2



〔但し、Rは水素原子若しくはメチル基及びmは2～6の整数を示す。〕を要旨とする。

【0006】 本発明の末端変性ポリオレフィンは通常末端が下記一般式IIで表される組成物の形で得られる。一般式II

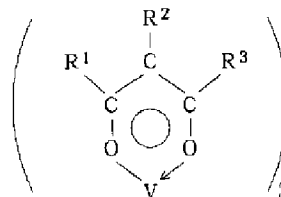
【化3】



〔但し、R及びmは前記と同じ意義を有し、nは0.1～100の数を表わす〕

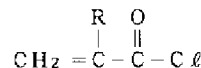
【0007】 本発明の末端変性ポリオレフィンは、下記一般式III、一般式III

【化4】



〔R¹～R³は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示す。但し、R¹～R³の少なくとも一つは水素原子である必要があるが、R¹～R³の全部が水素原子であってはならない。〕で表されるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下、プロピレンを重合して得られるリビングポリプロピレン又はエチレンとプロピレンをランダム共重合して得られるリビングエチレン-プロピレンランダム共重合体を、一般式IV

【化5】



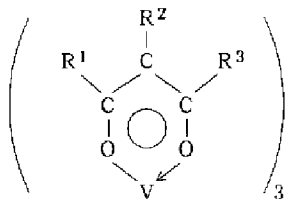
〔但し、Rは前記と同じ意義。〕で表わされるメタクリル酸（アクリル酸）クロライドと反応させポリマー末端に（メタ）アクリル酸クロライドユニットを有する末端変性ポリオレフィンを得、このポリマーをアルキレンジアミンと反応させることにより製造することができる。

【0008】 触媒

（イ）バナジウム化合物

3

本発明で用いられるバナジウム化合物は、一般式III、
【化6】



【但し、 $R^1 \sim R^3$ は前記と同意義。】で表わされる。
上記式に含まれる具体例を以下に説明する。

・ R^2 が水素原子であり、 R^1 と R^3 が炭化水素基である場合。

R^1 / R^3 : CH_3 / CH_3 , CH_3 / C_2H_5 , C_2H_5 / C_2H_5 , CH_3 / C_6H_5 , C_2H_5 / C_6H_5 , C_6H_5 / C_6H_5 , $CH_3 / C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2 / C_6H_5CH_2$, $C_2H_5 / C_6H_5CH_2$, $C_6H_5 / C_6H_5CH_2$, $C_6H_5 / C_6H_5CH_2$.

・ R^2 が炭化水素基であり、 R^1 , R^3 のいずれかが水素原子で他が炭化水素基である場合。

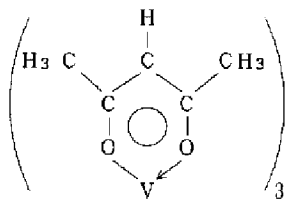
R^2 / R^1 又は R^3 : CH_3 / CH_3 , C_2H_5 / CH_3 , CH_3 / C_2H_5 , C_2H_5 / C_2H_5 , C_6H_5 / CH_3 , CH_3 / C_6H_5 , C_6H_5 / C_2H_5 , C_2H_5 / C_6H_5 , C_6H_5 / C_6H_5 , $C_6H_5CH_2 / CH_3$, $CH_3 / C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2 / C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2 / C_2H_5$, $C_2H_5 / C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2 / C_6H_5$, $C_6H_5 / C_6H_5CH_2$.

・ R^2 が水素原子であり、 R^1 , R^3 のいずれかが水素原子で他が炭化水素基である場合。

R^1 又は R^3 : CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $C_6H_5CH_2$

等が挙げられ、これらの内でも特に下記の化合物が望ましい。

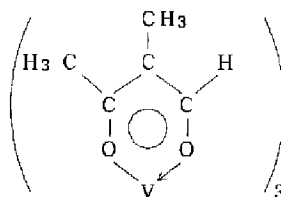
【化7】



V (アセチルアセトナト) ₃

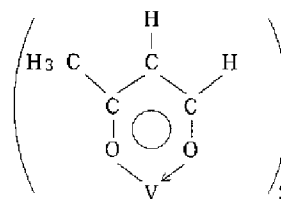
【化8】

4



V (2-メチル-1, 3-ブタンジオナト) ₃

【化9】



V (1, 3-ブタンジオナト) ₃

【0009】(ロ) 有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物としては、一般式 $R'_n Al X'_{3-n}$ (但し、 R' はアルキル基又はアリール基、 X' はハロゲン原子又は水素原子を示し、 n は $1 \leq n < 3$ の範囲の任意の数である。) で示されるものであり、例えばジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライドなどの炭素数1ないし18個、好ましくは炭素数2ないし6個のアルキルアルミニウム化合物又はその混合物もしくは錯化合物が特に好ましい。具体的には、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロリドなどのモノアルキルアルミニウムジハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド等が挙げられる。

【0010】バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の使用割合は、バナジウム化合物1モル当り、有機アルミニウム化合物1～1,000モルである。

【0011】プロピレンのリビング重合

プロピレンのリビング重合は、プロピレンの単独重合以外に、プロピレンに少量のエチレン又は1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンを共存させて重合することも可能である。

【0012】重合反応は、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状である溶媒中で行うのが望ましく、該溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロプロパ

ン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0013】プロピレンの重合時の重合触媒の使用量は、プロピレン又はプロピレンと少量のコモノマー1モル当り、バナジウム化合物が $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$ モル、望ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ モル、望ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 0.1$ モルである。なお、バナジウム化合物1モル当り、有機アルミニウム化合物は、望ましくは4～100モル用いられる。

【0014】リビング重合は、通常 $-100^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$ で0.5～50時間行われる。得られるリビングポリプロピレンの分子量及び収量は、反応温度及び反応時間を変えることにより調節できる。重合温度を低温、特に -30°C 以下にすることにより、単分散に近い分子量分布を持つポリマーとすることができる。 -50°C 以下では、 M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) が1.05～1.40のリビング重合体とすることができる。

【0015】重合反応時に、反応促進剤を用いることができる。反応促進剤としては、アニソール、水、酸素、アルコール (メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、エステル (安息香酸エチル、酢酸エチル等) 等が挙げられる。促進剤の使用量は、バナジウム化合物1モル当り、通常0.1～2モルである。上記の方法により、約500～約500,000の数平均分子量を持ち、単分散に近いリビングポリプロピレンを製造することができる。

【0016】エチレン-プロピレンのリビングランダム共重合

重合反応は、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状である溶媒中で行うのが望ましく、該溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。エチレン及びプロピレンと重合触媒との接触方法は、任意に選択できるが、望ましくは、エチレンとプロピレンの溶媒溶液に、有機アルミニウム化合物の溶液及びバナジウム化合物の溶液を順次加えて接触させる方法、或いは有機アルミニウム化合物及びバナジウム化合物を加えた溶媒溶液にエチレンとプロピレンを加えて接触させる方法等である。

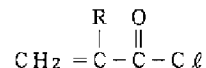
【0017】重合触媒の使用量は、エチレンとプロピレン1モル当り、バナジウム化合物が $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$ モル、望ましくは 5×10^{-4} モル～ 5×10^{-2} モル、有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ モル、望ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 0.1$ モルである。尚、バナジウム化合物1モル当り、有機アルミニウム化合物は、望

ましくは4～100モル用いる。得られるリビング共重合体の分子量及び収量は、反応温度及び反応時間を変えることにより調整できる。本発明は、重合温度を低温、特に -30°C 以下にすることにより、単分散に近い分子量分布を持つポリマーとすることができ、 -50°C 以下では、 M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) が1.05～1.40のリビングエチレン-プロピレンランダム共重合体が得られる。

【0018】重合反応時に、反応促進剤を用いることができる。反応促進剤としては、アニソール、水、酸素、アルコール (メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、エステル (安息香酸エチル、酢酸エチル等) 等が挙げられる。促進剤の使用量は、バナジウム化合物1モル当たり、通常0.1～2モルである。リビング共重合体中のエチレンとプロピレンの割合は、通常エチレンが90モル%迄である。これは、リビング重合時のエチレンとプロピレンの使用割合を変えることにより調節できるが、エチレンの使用割合を多くすると、該共重合体の分子量分布が広くなり望ましくない。エチレン含有量が高く、分子量分布が狭い、すなわち単分散に近いリビング共重合体を製造する場合は、エチレンとプロピレンをリビング共重合する前に、重合系に微量のプロピレンを供給し、0.1～1時間保持することにより、リビング共重合体の分子量分布が狭いまま、共重合体中に多量のエチレンを導入することができる。上記のようにして、約500～500,000の数平均分子量 (プロピレン換算、以下同じ) を持ち、単分散に近いリビングエチレン-プロピレンランダム共重合体を製造することができる。

【0019】メタクリル酸 (アクリル酸) クロライドとの反応

リビングポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体と反応させるメタクリル酸 (アクリル酸) クロライド (以下、化合物Iという。) は、一般式IV、



で表わされる。式において、Rは水素原子又はメチル基である。リビングポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体と化合物Iとの反応は、リビングポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体が存在する反応系に、化合物Iを供給して反応させる方法が望ましい。反応は $-100^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ の温度で5分間～50時間行う。反応温度を高くするか、反応時間を長くすることにより、化合物Iユニットによるポリオレフィン末端の修飾率を増大することができる。化合物Iは、リビングポリオレフィン1モルに対して、1～1,000モル用いられる。

【0020】リビングポリプロピレン又はエチレン-プ

ロピレンランダム共重合体と化合物Iとの反応物は、次いでアルキレンジアミンと反応させることによって、本発明の末端変性ポリオレフィンが得られる。アルキレンジアミンとしては、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。アルキレンジアミンは上記の反応物1モルに対して2～100モルの量で用いられる。上記の反応物とアルキレンジアミンとの接触方法は、任意に選択できるが、上記の反応物をアセトン、酢酸エチル等の非プロトン供与性有機溶剤中に析出させて単離し、更に、テトラヒドロフラン、ブチルエーテル、トルエン等の溶剤に再溶解させた溶液に、アルキレンジアミンを加える方法が望ましい。この反応は、通常-100℃～+100℃で1時間～10時間行われる。

【0021】上記のようにして得られた本発明のポリオレフィンは、約500～約500,000の数平均分子量(Mn)を、又前記のリビングポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体そのものを精製した非常に狭い分子量分布(Mw/Mn=1.05～1.40)をそれぞれ持ち、かつその末端が0.1～100個、望ましくは0.2～50個、更に望ましくは0.3～25個の前記化合物Iユニットで変性されている。又、本発明の末端変性ポリプロピレンは、シンジオタクチックダイアッド分率が0.6以上であることが一つの特徴である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。なお、重合体のキャラクタリゼーションは下記の方法で行った。

・分子量及び分子量分布

Waters社製GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)モデル150を用いた。溶媒：o-ジクロロベンゼン、測定温度：135℃、溶媒流速：1.0ml/分。カラムは東ソー社製GMH6HT(商品名)を使用した。測定に当り、東ソー社製の単分散ポリスチレン標準試料を用い、ポリスチレンの検量線を求め、これよりユニバーサル法によってポリプロピレンの検量線を作成した。

・重合体の構造決定

(¹H-NMRスペクトル)：■本電子社製GSX-400(商品名)、フーリエ変換型NMRスペクトロメーターを用い、400MHz、30℃、パルス間隔15秒の条件で測定した。試料は、重クロロホルムに溶解して

帰属

(a)
(b)
(c)

調製した。

(¹³C-NMRスペクトル)：PFTパルスフーリエ変換装置付きVarian社製XL-200型(商品名)を用い、50MHz、120℃、パルス幅8.2μs、π/3、パルス間隔4秒、積算回数5,000の条件で測定した。試料はトリクロロベンゼンとベンゼン(2:1)の混合溶媒に溶解して調整した。

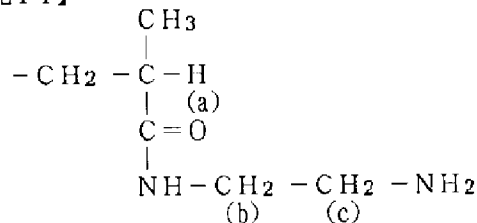
(赤外吸収スペクトル)：重合体をKBr板上にキャストとし、■本分光工業社製モデルIR-810(商品名)赤外分光光度計を用いて測定した。

【0023】実施例1

窒素ガスで十分置換した200mlのフラスコに15ミリモルのAl(C₂H₅)₂Clのn-ヘプタン溶液を入れ、-60℃に冷却した後、同温度で1.5ミリモルのV(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)₃トルエン溶液を加えた。次いで-60℃に冷却したn-ヘプタン100mlおよびプロピレン100ミリモルを加え、攪拌と共に重合を開始した。プロピレンの重合を-60℃で1時間行なった。次いでメタクリル酸クロライド(MACI)50ミリモルを-60℃で添加し、同温度で1時間反応させ、反応終了後、アセトン500ml中に反応溶媒を注ぎポリマーを析出させた。

【0024】得られたポリマーを50mlのテトラヒドロフランに溶解させ、遠心分離により■形物を除去した後、5mlのエチレンジアミンを添加し、還流下2時間攪拌した。その後、この溶液を500mlのアセトン中に注ぎポリマーを析出させ、500mlのアセトンで5回洗浄し、室温で乾燥して1.57gの重合体を得た。得られた重合体のGPC流出曲線は、単峰性であった。この重合体のMnは、3.5×10³であり、Mw/Mnは1.12と単分散に近い値であった。この重合体の¹H-NMR分析の結果、ポリプロピレンに起因するピーク(δ=0.7～1.7ppm)以外に下記の化学シフト値からなるピークが観察された。

【化11】



化学シフト

(ppm: TMS基準)

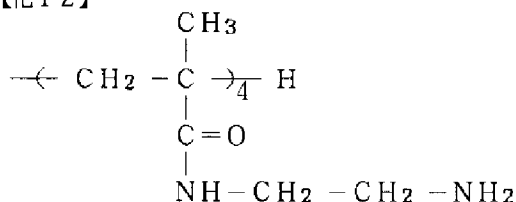
2.5
3.3
2.9

【0025】以上の結果から、ポリプロピレンの末端にメタクリル酸アミドユニットが結合していることが判明

した。また、ポリプロピレン部のプロトンシグナルと該メタクリル酸アミド誘導体ユニットのプロトンシグナル

(c)の面積比から、下記に示すようなポリプロピレン鎖の末端に4個のメタクリル酸アミドユニットが結合していることが確認された。

【化12】



【0026】実施例2

窒素ガスで十分置換した1.5リットルのオートクレーブにn-ヘプタン400mlを入れ、-60℃に冷却した。同温度でプロピレン200gを入れ、n-ヘプタンに液化溶解せしめた。次いで、10ミリモルのAl(C₂H₅)₂Clのn-ヘプタン溶液および1.0ミリモルのV(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)₃トルエン溶液を予め-60℃にて混合せしめた溶液を加え、攪拌と共に重合を開始し10時間継続した。次いで同温度でMAC1 400ミリモルを添加した後、反応系の温度を1時間かけて-40℃に上昇させ、MAC1との反応を-40℃で5時間行った。以下、実施例1と同様に処理し、表1に示す性状の末端変性ポリプロピレンを得た。

【0027】実施例3

窒素ガスで十分置換した200mlのフラスコに15ミリモルのAl(C₂H₅)₂Clのn-ヘプタン溶液を入れ、-78℃に冷却した後、同温度で1.5ミリモルのV(アセチルアセトナト)₃トルエン溶液を加えた。次いで-78℃に冷却したトルエン100mlおよびプロピレン200ミリモルを加え、攪拌と共に重合を開始した。プロピレンの重合を-78℃にて3時間行った。次いで、反応条件を0℃で2時間とした以外は、実施例

1と同様にしてMAC1との反応を行い、表1に示す性状の末端変性ポリプロピレンを得た。

【0028】実施例4

MAC1の代わりにアクリル酸クロライドを使用した以外は実施例1と同様にして反応を行い、表1に示す性状の末端変性ポリプロピレンを得た。

【0029】実施例5

窒素ガスで十分置換した1.0リットルのオートクレーブにトルエン500mlを入れ、-60℃に冷却した後、15ミリモルのAl(C₂H₅)₂Clのn-ヘプタン溶液及び1.5ミリモルのV(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)₃トルエン溶液を予め-60℃にて混合せしめた溶液を加えた。次いで、系内を680mmHgまで減圧した後、エチレンとプロピレンの混合ガス(40/60モル比)を連続的に供給し、エチレン-プロピレンの共重合を-60℃にて2時間行った。次いで、MAC1 400ミリモルを-60℃で添加し、同温度で2時間反応させた。以下、実施例1と同様に処理し、表1に示す性状の末端変性エチレン-プロピレンランダム共重合体を得た。

【0030】得られた共重合体の¹³C-NMR測定を行い、二級炭素に帰属するピーク(S)と三級炭素に帰属するピーク(T)の面積から次式に基づいて、プロピレンの含有量を計算した。その結果、共重合体中のプロピレン含有量は53.2モル%であった。

$$\text{プロピレン含有量(モル\%)} = \{T / 1/2(S+T)\} \times 100$$

なお、この共重合体を差動走査熱量計(DSC)により熱分析した結果、プロピレン単独重合体に起因するガラス転移温度(約-10℃)は観測されなかった。

【0031】

【表1】

実施例	重合条件		化合物Iの 反応条件		末端変性重合体			
	温度	時間	温度	時間	収量	M _n	M _w /M _n	一般式
	(℃)	(Hr)	(℃)	(Hr)	(g)	(×10 ³)		nの値
1	-60	1	-60	1	1.57	3.5	1.12	4
2	-60	10	-40	5	23.7	72.9	1.25	11
3	-78	3	0	2	1.30	6.4	1.13	2
4	-60	1	-60	1	1.58	3.4	1.11	2
5	-60	2	-60	2	5.23	14.1	1.24	1

【0032】

【発明の効果】本発明の重合体は、異種ポリマーの相溶化剤、ポリマーに染色性や接着性を付与するポリマー改

質剤、潤滑油等の粘度指数向上剤等に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 植木 聰

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内